METHOD OF MAKING SOFT COPOLYAMIDE HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTY

Publication number:	JP54071191 (A)	Also published as:
Publication date:	1979-06-07	DP55021048 (B)
Inventor(s):	JIYAN GORETSUTO	JP1030896 (C)
Applicant(s):	RHONE POULENC IND	T FR2407227 (A1)
Classification:		US4212777 (A)
- international:	C08G69/00; C08G69/34; C08G69/36; C08G69/00 ; (IPC1-7): C08G69/36	SG69185 (G)
- European:	C08G69/34; C08G69/36	more >>
Application number:	JP19780131761 19781027	

Priority number(s): FR19770033341 19771028

Abstract not available for JP 54071191 (A)

Abstract of corresponding document: FR 2407227 (A1)

PROCEDE POUR OBTENIR DES COPOLYAMIDES SOUPLES AYANT DE BONNES PROPRIETES MECANIQUES A PARTIR DE CAPROLACTAME ET DE DIMERE D'ACIDE GRAS. CE PROCEDE EST CARACTERISE D'UNE PART, PAR L'EMPLOI D'UN DIMERE D'ACIDE NE CONTENANT PAS D'ACIDE MONOFONCTIONNEL, D'AUTRE PART PAR L'OBTENTION DANS CERTAINS SOLVANTS PARTICULIERS DU SEL AINSI QUE PAR LE CONTROLE RIGOUREUX DANS CERTAINS SOLVANTS DE LA STOECHIOMETRIE.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報 (A)

昭54—71191

51 Int. Cl.2 C 08 G 69/36 識別記号 52日本分類

26(5) E 112 26(5) E 122

26(5) E 011

广内整理番号

43公開 昭和54年(1979)6月7日

6911-4 J

発明の数 2 審査請求 有

(全 14 頁)

図向上した機械的特性を有する軟質コポリアミ ドの製造法

昭53-131761 21)特

願 昭53(1978)10月27日 22出

優先権主張 321977年10月28日33フランス

(FR) ③ 77/33341

の発明者ジャン・ゴレット

フランス国エキユリ・リユ・ト ラミエ2

⑪出 願 人 ローヌ・プーラン・アンデユス

トリ

フランス国75パリ・ユイテイエ ーム・アブニユー・モンテーニ

ユ22

外1名 何代 理 人 弁理士 倉内基弘

睭

1 発明の名称 向上した機械的特性を有する軟質 コポリアミドの製造法

2.特許請求の範囲

(1) カブロラクタム、二量体脂肪酸及びヘキサ メチレンジアミンを基材とし、そして5 DaN/m² よりも大きい引張強度を有する本質上線状の軟質 コポリアミドの製造法において、一方において、 0.5 重量 % 以下好ましくは 0.1 重量 % 以下の一塩 基性酸及び2よりも大きい塩基度を有し且つ30 よりも小さいよう素価を有する5重量を以下の酸 を含有する二量体脂肪酸を用い、他方において、 水及び 5 個よりも少ない炭素原子を有するアルコ ール若しくは水及びカブロラクタムを含む溶媒中 で又はカブロラクタム中で可溶性形態で得られる 二量体脂肪酸とヘキサメチレンジアミンとの塩を 使用し、この塩の化学量論は水及びアルコール、 又は水及びジオール、或いは水及びカブロラクタ

ムのどれかの中で塩のpHを測定することによつ て確定することを特徴とする改良法。

(2) 次の重合性成分、

カプロラクタム

40~95重量%

二量体酸とヘキサメチレンジアミンとの塩

5~60重量%

からコポリアミドを得ることを特徴とする特許請 求の範囲第1項記載の方法。

- (3) 二量体酸が18個の炭素原子を有する脂肪 酸の飽和二量体より本質上なることを特徴とする 特許請求の範囲第1~2項のいずれかに記載の方 法。
- (4) 約25℃の温度において40~90重量 % 好ましくは50~80重量%の水を含有する水と カブロラクタムとの容媒混液中で約30~10% の間形分を含有する濃厚溶液として二量体酸の塩 を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1~3 項のいずれかに記載の方法。
- (5) 約25℃の温度において30~60重量系 の水及び5~9日重量系のイソプロパノールを含

特開昭54-71191(2)

有する水と1~4個の炭素原子を有するアルコールとの溶媒混液中で約30~70%の間形分を含有する濃厚溶液として二量体酸の塩を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の方法。

- (6) 40~50重量多の水を含有する水とメタ ノールとの混液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の方法。
- (7) 25~75 重量 5 の水を含有する水とイン プロパノールとの混液を用いることを特徴とする 特許請求の範囲第5 項記載の方法。
- (8) 5~95重量多の濃度を有する溶融カブロラクタム中の溶液として二量体酸の塩を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の方法。
- (9) 用いる酸塩の組成を、水及びアルコール、ジオール又はカブロラクタムを基材とした二成分又は三成分容媒混液中における5~50%好ましくは5~20%の固形分を有する該塩の溶液のPH値に従つて、化学量論に正確に調整すること

タムを含有する水とカブロラクタムとの溶液に対 して p H を 制定することを特 後とする特 許請求の 範囲第 9 項 記載の方法。

(15) 特許請求の範囲第1~14項のいずれかに 記載の方法に従つて得た共重合体。

3.発明の詳細な説明

を特徴とする特許請求の範囲第1~8項のいずれかに記載の方法。

00 30~55 重量 男好ましくは 45~55 重量 男のエタノールを含有する木とエタノールとの 溶液に対して p H を測定することを特徴とする特許 静水の範囲第9項記載の方法。

(1) 1 5 ~ 8 5 % 好ましくは 4 0 ~ 8 0 重量 8 のイソプロパノールを含有する水とイソプロパノールとの溶液に対して p H を 測定することを特徴とする特許請求の範囲第 9 項記載の方法。

(2) 50~90 重量 % 好ましくは 70~80 重量 % のブタノールを含有する水とブタノールとの 将液に対して p H を測定することからなる特許請求の範囲 第9項 記載の方法。

(3) 25~80重量系好ましくは40~70重 量系のエチレングリコールを含有する水とエチレングリコールとの溶液に対してpHを測定するととを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の方法。

(4) 10~50 重量を好ましくは20~40 重量のカプロラクタムを含有する水とカプロラク

ドの如き高い可撓性を有する多数のコポリアミドは、溶剤特に水の作用に対して高い感受性を示す。可撓性と良好な耐水性を併有する他のコポリアミドも提案された。挙げることのできる例は、米国特許第3、240、732号又はフランス国特許第1、395、076号に記載されるコポリアミドである。

しかしながら、これらのコポリアミドは、慣用ストリアミドの代わりに使用しようとする適定とにした方法に従って操作することによって、二量体脂肪酸、ヘキサメチレンジを関化した方法に従った、本生重合体の弾性をのが、から、よる主要合体の対しい大きく改良された機械的特性を有する。とかの大きないの生成物をもたらすとの生成物をもたらのは、本法は、工業的に利用可能な条件下に一定品質の生成物をもたらからに対していまり、

カプロラクダム、二量体脂肪酸及びヘキサメチレンジアミンを基材にしそして 5 DaN/mm² よりも大きい引張強度を有する本質上線状の軟質コポ

特開昭54-71191(3)

本発明に従つた方法で使用されるカブロラクタムは、工業的にポリカブロラクタムを得るために 使用される化合物と同じ特性を有する。

同様に、ヘキサメチレンジアミンは、工業的にポリヘキサメチレンアジポアミドを得るために使用される化合物の特性を有する。

他方、不純物を通常含有する化合物である二量

記載の如き二億体酸でありそしてジアミンがヘキ サメチレンジアミンであるような場合には、最初 の方法を用いることができない。何故ならば、塩 は容易には分離精製することのできない石けんの 特性を有しているからである。第二の方法を実施 するためには、特定の溶剤を使用することが必要 であるが、通常使用される水は二量体酸又は得ら れる塩のどちらに対してもほど周囲の条件下に容 削でない。予想外にも、周囲条件下に慶厚な安定 溶液を得ることが可能であること、即ち、約25 ℃において水/カプロラクタム混液で少なくとも 30~70%の周形分の濃度を得ることが可能で あることが分つた。しかしながら、それよりも腐 い温度でそれ故に恐らく高い濃度で操作すること も本発明の範囲外になるものではないことが全く 明白である。水/カプロラクタム混液は、好まし くは、40~90重量8の水更に正確には50~ 80重量%の水の組成を有する。水/カプロラク タム混液中におけるこれらの溶液は透明で、安定 で一般に低粘性であるので、取扱うのが容易であ 体脂肪酸は特定の組成を有しなければならない。
この二量体は 0.5 重量 %以下好ましくは 0.1 重量 %以下の一塩基性酸及び 2 よりも大きい塩基度を有する 5 重量 %以下の酸を含有しなければならず、そしてそれは 3 0 よりも小さいよう素価を有してそれは 3 0 よりも小さいよう素価を有しなければならないことが分つた。メチルエステルの気相クロマトグラフによつて検出可能な要素性酸を含有せずそして 2 よりも 1 0 のよう薬価を有する 1 0 のよう。二量体の平均分子量は 5 6 5 程度である。

- 19

ジ酸及びジアミンから誘導及びジアミンから誘導及びジアミンから誘導及びジアミンから誘導及びジアミンから大きに通常使用される工業の方法は、第一段階においてこのジ酸とジアミンとの化学量論的化合物(塩を得るためには2つの技術があり、即ち、塩を得るためには2つの技術があり、即ち、塩を存るが、この化学量論は、例えばり日メーターを用いて監視且つ調節することができる。しかしながら、ジ酸が先に

る。その上、それらは、通常のポリアミド重縮合 プロセスに直接用いることができるという利点を 示す。

1つの可能な変形法は、溶媒として純カブロラクタムを使用することである。この場合には、67℃よりも高いがしかし高すぎてはいけない温度で操作することが必要である。何故ならば、第の生成速度がもはや化学量論を商当に翻節するのを不可能にするからである。反応は、好ましくは、約70~75℃の間でそして5~95重量を好ましくは5~50重量の塩濃度で実施される。

他の変形法は、120℃以下好ましくは100 で以下の那点を有し又は水と共に100℃以下の 沸点を有する共沸混合物を形成するが発性アルコールと水との混液を溶媒としては、30~60 重量多好ましくは40~50重量多の含水量を する水/メタノール混液、30~60 する水/メタノール混液、5~90 水量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90 新量を有する水/エタノール混液、5~90

特開昭54-71191(4)

水/イソブロパノール混液、又は30~60重量 5の含水量を有する水/プタノール混液が好ましい。これらの混液で30~70重量5の塩濃度を 容易に得ることができる。

しかしながら、これらの溶液の使用は、重縮合を実施する前にアルコールを除去することを包含する。これは、アルコール又は水とのその共沸混合物を大気圧で蒸留すれば十分である。

問題とする容媒中における電位差によつて且つ選 定した機度で容易に側定することができる。

塩溶液のPHを測定すると、所要の薬剤を加えることによつて重縮合に向けられる溶液の化学量 論を得ることが容易である。

この溶液は、所望ならば重合体の他の成分及び 添加剤と一緒に重縮合プロセスにおいて直接使用 することができる。

加えることのできる主な成分はカブロラクタムであるが、しかしカブロラクタムと共縮合することのできる少量の他の単量体を加えることも可能である。また、単量体に対して一般には 0.5 モル お以下そして 0.2 モル 3以下でさえのかなり低い 割合で、連鎖停止剤として作用する一塩基性酸又は単官能性アミンの如き他の添加剤を導入することも可能である。

本発明に従つたコポリアミドは、重合体の紹合に一般的に使用される様々な方法によつて得ることができる。2つの方法が特に好適である。

エタノールの場合には、30~55 重量を好ましくは45~55 重量をのエタノールが使用される。イソブロバノールの場合には、15~80 重量をのイソブロバノール好ましくは40~80 重量をが使用される。ブタノールの場合には、ブタノール含量は50~90 重量を好ましくは70~80 重量をである。

エチレングリコールの場合には、この含量は 25~80重量を好ましくは40~70重量をである。

カブロラクタムの場合には、溶液中のカプロラクタム含量は好ましくは 1 0 ~ 5 0 % の間で選定されそして更に好ましくは 2 0 ~ 4 0 % である。

化学量齢的な塩に相当するpHは、溶媒の性質及び溶液の濃度によつて変動する。このpHは、

単量体が約90重量多以下のカブロラクタムを含有するようなコポリアミドの場合には、好ましい方法は、反応媒体の温度を大気圧において約250~300℃に徐々に上昇させて溶媒及び重縮合水が均一に蒸留するのを確実にすることよりなる。次いで、重縮合は、溶融体を同じ温度において約1時間~数時間の間保つことによつて停止される。

温度を約250~300℃に上昇させながら大気 圧に徐々に下げられる。

上の方法における如くペーキング(baking) によつて重縮合が停止される。

両方の方法において、ペーキング時間は、溶殷 重合体に乾燥器業を吹付けることによつて又は好 ましくは真空を徐々に適用することによつて短縮 することができる。この後者の技術は、重縮合を 受けなかつた単量体の大部分を除去するという追 加的な利益を示す。もしこの方法によつて反応を 実施しないならば、重合体を熱水で洗浄すること によつて残留単量体及びある種の低分子量オリゴ マーを除去することができる。

本発明に従った方法によって得られる生成物は、ポリカブロラクタムのものと同等の引張酸断力、周囲条件下での優秀な衝撃強度、向上した寸法安定性及び耐水性、並びに芳香族及び脂肪族クロロ炭化水素に対する良好な抵抗性の機械的特性を保持しながら多数の利益とりわけ可撓性及び永久弾性(これらは、二量体酸の割合によって制御する

される希釈条件下に20℃で測定された。

ポリアミドの固有粘度は、毛細管粘度計を用いて 2 5 ℃において約 1 0 0 配のm - クレゾール中に 0.5 分の乾燥 重合体を含有する溶液について測定された。

$$v \text{ inh } (d1/g) = \frac{1}{c} \log \frac{t}{t_0}$$

C = g/d! 単位の溶液の正確な濃度

t = 秒単位の溶液の流れ時間

to =秒単位の純密剤の流れ時間

(Draft ISO/R. 307)

ポリアミドのガラス転移温度は、10℃/分の温度変化を用いて選案下の示差熱分析によつて得られる。

熱水で抽出することのできた生成物の含量は次 の態様で測定された。即ち、

一定重量に乾燥させた1008のポリアミド粒子を18の軟水で80℃において5時間処理する。粒子を溜ぎ、乾燥し、次いで一定重量pまで再び乾燥させる。

ことができる)を示す。更に、ポリカブロラクタムに比較して向上した透明性が見出される。耐加水分解性も良好である。

成形、押出又は紡糸に対する適合性も良好である。また、これらの重合体は、それらの高い融点 及び結晶化度による良好な熱機械的強度を有する。

この種のコポリアミドは、成形、射出成形、押出又は紡糸の分野において成功下に使用することができる。機械、建築、家電製品又は繊維工業の如き様々な分野においてこれらの共康合体の特性を必要とする様々な用途を考えることが可能である。

本発明に従つた方法によつて得られる共重合体の試験条件を以下に示す。

p H 創定は、 p H 単位の百分の 1 まで目盛付けをされた。 Radiometer P H M 6 2 。 p H メーターを用いて 2 0 ℃で実施される。

当量点におけるp H 値は、p H 単位の百分の 1 まで目盛付けをされた Radiometer P H M 6 2 * p H メーターを用いそして p H 翻定に対して使用

抽出分 E % = 1 0 0 - p

また、この操作法は、重合体の洗浄条件を限定 する。

熱水で抽出することができた生成物を除去した後、非反射ドームを備え且つ白熱熔による照明を備えた ZEISS 『ELREPHO』光電型光度計を用いて粒体(約2 mx×1 mx×3 mmの寸法)に対してポリアミドの白色度を測定した。

白色度 **%** = 1 0 0 - P e

Pe=CIEによつて標準化された三刺激値 から推定される励起純度(多)

よう素価は、生成物1008によつて結合されるよう案の重量であつて、ウイイス試薬を用いて 慣用法によつて測定される。

機械的特性は、実験室的トランスファー成形機を用いて常温成形型(15℃)に射出成形された 比較試験片に対して測定された。

成形前に、ポリアミドは、1 1 0 ℃において約 1 0 mH g の 真空下に炉で 5 時間乾燥された。

成形した試験片は、コンデイショニングに先立

特開昭54-71191(6)

つて不括性雰囲気中で100℃において1時間安 定化される。

試験片は、次の態様でコンデイショニングされる。

EH O:成形後にP₂O₅ デシケーター中において 2 5 ℃ で 2 4 時間保たれた試験片。

EH 50:平衡に達するまで25℃において重クロム酸ナトリウムの飽和溶液を含有するデシケーター中に保たれた試験片。

硬度は、 * Draft ISO/R 868 * に従つてショア D 硬度計を用いて 8 0 mm × 1 0 mm × 4 mm の 成形像に対して測定される。

機械的曲げ特性は、 Draft ISO 178 ° に 従つて 8 0 mm× 1 0 mm× 4 mm 試験棒に対して 2 0 でで測定された。

機械的引張將性は、インストロン型張力計を用いてフランス標準規格 T 51034 (けん引速度 10 mm / 分) に従つて 2 mm 厚の H 。型試験片に対して 20 ℃で測定された。

以下の実施例では、ユニリバー・エメリー社に

(91)

水とイソブロパノールとの50/50(重量 比)混液中における50%濃度溶液としてへ キサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩 の製造

プロペラ型攪拌器(3枚刃、回転速度300回転/分)を備えそして窒素雰囲気下に操作可能な150ℓの反応器に、003%の単量体及び約3%の三量体を含有する41650%の二量体脂肪酸(ユニリパー・エメリー社によつて商品名

" Empol 1010 " の下に販売される)及び 25,000

のイソブロパノールを仕込んだ。

得られた透明な溶液を約30分間均質化した。 約10cm³の少試料を採取し、そして塩の濃度を10%にするように水とイソブロパノールとの 混液(50/50 重量比)で希釈した。この希釈 容液のpH値は、当量点におけるそれよりも大き かつた。

機摩裕液(50%機度)に、3008のイソブロバノールで希釈した6008の * Empoi 1010 * 二量体脂肪酸及び3008の軟水を導入した。溶液を30分間均質化し、そして次いで、水とイソブロバノールとの混液(50/50重量比)で10%機度に希釈した溶液に対して更にpH測定を実施した。希釈溶液のpH値は、当量点におけるそれよりもなお大きかつた。

この態様で調整した濃厚溶液を抜出し、そして25℃において窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下で、それは透明で、均質で且つ安定でありそして約2ポイズの見掛け粘度を有していた。

例 2

水とカブロラクタムとの 5 0 / 5 0 (重量比) 混液中における 3 3.3 % 機度溶液としてへキ サメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の 製造

例 1 に記載した装置に、3 0,2 0 7 8 の軟水、3 0,2 0 7 8 の軟水、3 0,2 0 7 8 のカブロラクタム及び 4,9 3 7 8 の純ヘキサンメチレンジアミンを攪拌しながら仕込んだ。

混合物を約1時間均質化し、そして反応器の自

特開昭54-71191(7)

由空間を霉素でパージする。

攪拌される溶液中に、 0.0 6 5 % の単量体を含有するユニリバー・エメリー社の 2 5,2 7 0 % の * Empol 1 0 1 0 * 二量体脂肪酸を約 1 時間にわたつて均一に導入した。全体を 3 0 ~ 1 時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の機度を10%にする ように水とイソブロパノールとの混液(4285 /57.15 重量比)で希釈した。この希釈裕液は、 次の組成を有していた。

二量体酸の塩0.1 部カブロラクタム0.1 部水0.4 部

イソプロパノール 0.4部

との쯈液のpH値は、当量点におけるそれより も小さかつた。

濃厚溶液にヘキサメチレンジアミンの666% 濃度水溶液を2608導入した。溶液を30分間 均質化し、次いで、上記の如くして10%の塩を 含有するように希釈された溶液に対して更にpH

した。

次いで、攪拌される塊体中に、その温度を 8 0 C よりも下に保ちながら、 0.0 6 5 男の単量体を 含有するユニリバー・エメリー社の * Empol 1010 * 二量体脂肪酸 4 1 4.6 6 8 を橋下沪斗に よつて均一に導入した。

二量体酸の添加が終了した後、塊体を70~ 75℃で1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の濃度を 1 0 % にするように水とカブロラクタムとの 7 8.7 5/2 1.25 退液で希釈した。この希釈溶液の p H 値は、当量点にむけるそれよりも小さかつた。

機拌される混合物に70~75℃で0.3458
の純ヘキサメチレンジアミン及び0.3458のカプロラクタムを加えた。全体を70~75℃で
30分間均衡化し、次いで更に小試料を採取しそして上記の如くして10%æ度に希釈した。と
(値は、pH) を液のpH)単位の 5000円で当量点のそれに達した。

この方法で調整した機厚溶液は、均質且つ透明 で、そして15℃で約35ポイズの見掛け粘度を 測定を実施した。希別務液のpH値は、pH単位の 5 円ので当最点のそれに達した。

この方法で調整した機厚溶液を抜出し、そして 蝦素雰囲気下に25℃に保つた。これらの条件下 に、これは安定で、透明で且つ均質で、そして約 1.5ポイズの見掛け粘度を有していた。

例 3

容融カプロラクタム中の50名濃度溶液としてヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造

サーモスタットで制御される油浴によつて加熱するための装置系、固定式攪拌器(回転速度 100回転/分)、窒素雰囲気下に操作するのを可能にする窒素導管、温度計及び 5 0 0 配の滴下沪斗を備えた 2 ℓの反応器に 5 0 0 9 のカブロラクタムを仕込んだ。

反応器の自由空間を窒素でパージし、そして塊体を70℃に加熱した。カブロラクタムが溶触したときに攪拌を開始し、次いで、攪拌される塊体に85348の統ヘキサメチレンジアミンを導入

有していたがしかし冷却時に約67℃で晶出した。 熱い間に500分の溶液を取出し、そして値ち に例11に従つてコポリアミドの製造に用いた。

溶液の残部を収容する反応器に150gの軟水を均一に導入した。混合物を冷却させながら均質化を実施した。約2ポイズの見掛け粘度を有する透明で、均質で且つ安定な溶液が25℃において最終的に得られた。

例 4

水とイソプロパノールとの25/75(重量 比) 混液中における70% 濃度溶液としてへ キサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩 の製造

フレーム型攪拌器(回転速度 6 0 回転/分)、 1 ℓの商下戸斗及び窒素雰囲気下に操作するのを 可能にする導管を備えた 1 0 ℓの反応器に、ユニ リパー・エメリー社の 4.0 7 4 ℓの * Empol 1010 * 二量体脂肪酸 (0.0 3 % の単量体を含 有する)及び 1,050 ℓのイソプロパノールを仕 込んだ。

特開昭54-71191(8)

混合物を均質化し、そして反応器の自由空間を 登素でパージした。次いで、攪拌される塊体中に、 た。希釈溶液のpH値は、pH単位の $\frac{5}{100}$ 内で当 5258の軟水及び5258のイソプロパノール を含有する混液に予め溶解させた8268の純へ キサメチレンジアミンを1時間にわたつて均一に て蜜素雰囲気下に25℃に保つた。これらの条件 導入した。

得られた溶液を1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の濃度を10%にす るように水とイソプロパノールとの混放(5125 / 4 8.75 重量比)で希釈した。この希釈浴液は、 次の組成を有していた。

二量体酸の塩

0.1 部

0.45部

イソプロパノール

0.45部

この希釈俗液のpH値は、当量点におけるそれ ・よりも小さかつた。

次いで、渡厚溶液中に、水とイソプロパノール との25/15混液中のヘキサメチレンジアミン の70%濃度溶液5.85分を導入した。溶液を 30分間均質化し、次いで、上配の如く10%濃

量体脂肪酸(メチルエステルのクロマトグラフに よつて検出可能な単量体を含有しない)の43.667 8パッチを約1時間にわたつて均一に導入した。 塊体を1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の滌度を10%にす るように水とカプロラクタムとの混液(716/ 224重量比)で希釈した。この希釈溶液は、次 の組成を有していた。

二量体酸の塩

0.1

カブロラクタム

0.225部

0.675部

この希釈溶液のPH値は、当量点におけるそれ よりも小さかつた。

水とカプロラクタムとの65/35混胺中のへ キサメチレンジアミンの35% 農 度 溶 液 0.7 1 8 を濃厚溶液中に導入した。溶液を30分間均質化 し、そして上記の如く10%の塩を含有するよう に希釈された溶液に対して更にpH翻定を実施し た。希釈溶液のpH値は、pH単位の 5 100 内で当 量点のそれに達した。

度に希釈した溶液に対して更にpH捌定を実施し **量点のそれに達した。**

この方法で調整された濃厚溶液を抜出し、そし 下で、それは透明、均質且つ安定であり、そして 約17ポイズの見掛け粘度を有していた。

水とカブロラクタムとの65/35(重量比) 混液中の35% 農度溶液としてヘキサメチレ ンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造

馬締形攪拌器(回転速度100回転/分)、 500 配の商下沪斗、温度計及び窒素雰囲気下に 操作するのを可能にする窒素導管を備えた2ℓの 反応器に、6337.58の軟水、341258の カプロラクタム及びB8338の純ヘキサメチレ ンジアミンを仕込んだ。

混合物を約1時間均衡化し、そして反応器の自 由空間を窒素でパージした。攪拌される溶液に、 ユニリバー・エメリー社の * Empol 1010 * 二

この方法で調整した濃厚溶液を25℃において 窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下において、 それは安定で、透明で均質で且つ流体であつた。

木とエタノールとの50/50(頭暈比)混 液中における50%濃度溶液としてヘギサメ チレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造 実験派1に記載の装置を使用した。

反応器に、ユニリバー・エミリー社の33,230 タの * Empol 1010 * 二量体脂肪酸(0.03% の単量体を含有する)及び20,0008の純エタ ノールを仕込んだ。

混合物を均質化し、そして反応器の自由空間を 窒素でパージした。次いで、攪拌される塊体に、 20,0008の軟水中に子め溶解させたる170 8の純ヘキサメチレンジアミンを1時間にわたつ て均一に導入した。得られた透明な溶液を1時間 均質化した。

小試料を採取し、そして塩の濃度を10%にす るように水とエタノールとの混液(50/50重

特開昭54-71191(9)

量比)で希釈した。この希釈溶液のp H値は、p H 単位の $\frac{5}{100}$ 内で当量点のそれに達した。

この方法で関整した機厚溶液を抜出し、そして 2 5 ℃において窒素努囲気下に保つた。これらの 条件下において、これは透明、均質且つ安定であ り、そして約2ポイズの見掛け粘度を有していた。 例 7

水とn-ブタノールとの40/60(重量比) 混液中の50%濃度溶液としてヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造 実験 ~ 3 に記載の装置を用いた。

反応器に、0.03%の単量体を含有するユニリバー・エメリー社の * Empol 1010 * 二量体酸 500% ロープタノール3612%を仕込んだ。混合物を均質化し、そして反応器の自由空間 を窒素でパージした。

攪拌される溶液中に、24088の軟水に予め溶解させた1028の純ヘキサメチレンジアミンを15分間にわたつて均一に導入した。得られた透明な溶液を1時間均質化した。

寒險

例3に記載の装置を用いた。

反応器に、ユニリバー・エミリー社の * Empol 1 0 1 0 * 二量体酸の 1 0 0 0 8 パッチ、及び 2 2 5 5 8 の軟水中に溶解させた 6 7 7 8 のカブロラクタムを仕込んだ。反応器の自由空間を窒素でパージした。混合物はゆつくりと境拌された。得られた塊体は不均質であつた。次いで、攪拌される塊体中に、 6 7 7 8 のカブロラクタムと 2 0 3 5 9 の純ヘキサメチレンジアミンと 2 2 5 5 8 の軟水との混合物を 1 5 分間にわたつて導入した。

塊体を1時間攪拌した。かなり流動性の不均質体が得られたが、これを25℃で放置させると、それは容易に分離して2つの不混和相になつた。これらの二つの不混和相は、その物体を10%~40%の間の全塩濃度を得るために水とカブロラクタムとの混液(25/75)で25℃にて希釈したときにもそのまふであつた。

(b) 軟水中の40% 濃度溶液としてヘキサメチ

溶液の108試料を採取し、そして攪拌しなが630.758のn-ブタノール及び9.258の軟水を加えることによつて希釈した。この希釈溶液のp H 値は、当量点におけるそれよりも大きかつた。

0.7 8 の ブタノールで 希釈 した 1.2 8 の * Empol 1 0 1 0 * 二量体脂肪酸及び 0.5 8 の軟水を濃厚 溶液中に 導入 した。

溶液を30分間均資化し、次いで、上記の如く 希釈した溶液に対して更にpH側定を実施した。 希釈溶液のpH値は、pH単位の 5/100 内で当量点 のそれに達した。

この方法で調整した濃厚溶液を25℃において 窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下で、これ は透明、均質且つ安定であり、そして約2ポイズ の見掛け粘度を有していた。

例 8

(a) 水とカプロラクタムとの 2 5 / 7 5 (重量 比) 混液中の 4 0 5 濃度溶液としてヘキサメ チレンシアミンと二量体脂肪酸との塩の製造

レンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造実験

例るに記載の装置を用いた。

反応器に、ユニリパー・エメリー社の * Empol 1 0 1 0 * 二量体酸の 3 0 0 8 パッチ、次いで 5 4 1 5 8 の軟水中に 6 1 8 の純ヘキサメチレンジアミンを溶解させた溶液を仕込んだ。反応器の自由空間を襲薬でパージした。

得られた塊体は、不均質でそして攪拌するのが 困難であつた。塊体の温度を 1 5 分間にわたつて 8 0 ℃に上昇させた。この時、塊体はペースト状 で攪拌するのが困難であり、そして冷却時にゲル を生成した。

(c) 水とイソプロパノールとの90 / 1 0 混液中の40 % 機度溶液としてヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造実験実験 & 6 に配載の装置を使用した。

反応器に、ユニリバー・エメリー社の * Empol 1 0 1 0 * 二散体酸の 3 0 0 8 パッチ次いで 5 4.2 8 のイソプロバノールを仕込んだ。反応器

特開昭54-71191(10)

の自由空間を窒素でパージし、そして混合物を均質化した。 機拌される混合物中に、487.3gの 軟水に予め溶解させた61gの純ヘキサメチレン ジアミンを1時間にわたつて均一に導入した。

均質化を 1 時間実施した。得られた塊体は不均 質であり、そして 2 5 ℃で放置させると 2 つの不 混和相を分離した。

(FI) 9

* Kimpol 1010 * による70/30 46-コ ポリアミドの製造

装置は、伝熱流体によつて加熱するための系、 攪拌器(3枚刃を持つブロペラ型、回転速度 300 回転/分)、蒸留塔及び窒素でパージするのを可 能にする系を備えた 150 ℓの反応器を含み、そ してこの反応器は、熱総級管によつて 100 ℓの オートクレーブに連結されていた。このオートク レーブには、伝熱流体によつて加熱するための 16回転/分で回転するフレーム型攪拌器、 16回転/分で回転するための導管(これは、ス チーム 噴射器によつて実空を適用するのを可能に

パージした100ℓのオートクレーブに反応器か ら塊体を排出させた。

オートクレーブ内の攪拌される塊体の温度を 3 0 分間にわたつて 2 6 0 ℃に次いで 2 時間にわ たつて 2 7 0 ℃に徐々に上昇させた。

次いで、塊体を 2 6 0 ~ 2 7 0 ℃ で均質化し続けながら約 3 0 分にわたつて 4 0 mmHg の圧力を徐々に確定した。

攪拌を停止させ、オートクレーブに5パールの 窒素圧を確定し、そして重合体を取出した。スト リップの形態でオートクレーブから押出した重合 体を冷水浴に通すことによつて冷却し、粒状化し そして乾燥させた。

得られた重合体は、透明で且つ僅かに乳白色で あり、そして次の特性を有していた。

v inh = 1.164 dl/g

E % = 1.54

融点 = 199℃

冷却時の結晶化点=137℃

白色度 = 8 5 %

もする)及び窒素でパージするのを可能にする系 が備えられていた。

1

50℃に予熱した1500の反応器に、例1に おける如くして水とイソプロパノールとの混放 (50/50)中の50%渡度溶液として翻製し たヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩 の溶液27,4248を購入した。均質化を15分 間実施し、そしてカブロラクタム320008と テトラクロロメチレン中の消泡剤の6%濃度溶液 30 配とを加えた。 3 パールの圧力を加え次いで 圧力を低下させるととによつて3回の窒素パージ を実施した。塔による均一な蒸留を確実にしなが ら、攪拌される塊体の温度を約2時間にわたつて 徐々に130℃に上昇させた。留出物の重量が 7.8008に達するまで塊体の温度を約130℃ に保つた。次いで、塔による均一な蒸留を維持し ながら塊体の温度を約235℃<

に均一に上昇させ た。

次いで、攪拌を停止させ、2 パールの窒素圧を 適用し、そして 2 5 0 ℃に予め予熱し且つ窒素を

安定化しそしてコンディショニングした射出成 形試験片に対して測定した機械的特性を以下の表 に記載する。

例 1 0

* Empol 1010 * による90/10 6,6-コ ボリアミドの製造

例9に記載の装置を用いた。

50℃に子熟した150ℓの反応器中に、例1における如くして水とイソブロパノールとの混液(50/50)中における50%濃度溶液として製造したヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の溶液 90478を導入した。塊体を60℃に加熱しながら均質化を15分間実施した。次いで、軟水10,000%、カブロラクタム40,713%及びテトラクロロエチレン中の消泡剤の6%濃度溶液30配を導入した。均質化を10分間実施し、そして3パールの圧力を適用し次で圧力を低下させることによつて3回の窒素パージを実施した。

塔による均一な蒸留を確保しながら、攪拌され

特開昭54-71191(11)

る塊体の温度を約2時間にわたつて130℃に徐々に上昇させた。留出物の重量が9660gに達するまで塊体の温度を約130℃に保つた。

次いで、攪拌を停止し、2パールの窒素圧を適用し、そして200℃に予熱して窒素でパージ済みの1000のオートクレーブに反応器からの塊体を排出させた。

提押される塊体を1時間にわたつて自然圧下に250℃に加熱した。約10パールの圧力に達した。塊体の湿度が約1時間で268℃に達するまで10パールの圧力下に均一な蒸留を実施した。塊体の湿度を268~270℃に保ちながら大気圧下に268~270℃に1時間保ち、次いで、塊体を265~270℃に保ち且つ提拌しながら18mmHgの圧力を40分間にわたつて徐々に確定した。

攪拌を停止し、オートクレーブに5パールの窒 繁圧を確定し、そして重合体を引出した。ストリップの形態でオートクレーブから押出した重合体

つて溶融カブロラクタム中の50%濃度溶液として製造したヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪 酸よの塩の溶液を450g仕込んだ。

均質化を10分間(50回転/分)実施し、そして3パールの圧力を適用し次いで圧力を下げることによつて3回の窒素パージを実施した。3回目のパージを実施した後、約2ℓ/hr の窒素流れを定めた。

留出物(この最初の留分は、塊体の温度が約190℃に達したときに流出した)を集めながら、 機拌される塊体の温度を2時間にわたつて270 ℃に均一に上昇させた。

窒素を流しながら塊体を270℃で3時間均質化した。この間に、攪拌は徐々に20回転/分にされた。オートクレーブに5パールの窒素圧を定め、そして重合体を引出した。ストランドの形態でオートクレーブから押出した重合体を冷水浴中に逝すことによつて冷却し、粒状化しそして乾燥させた。

得られた重合体は、透明でそして次の特性を有

を冷水浴に通すことによつて冷却し、粒状化し、 そして乾燥させた。

得られた重合体は、半透明でそして次の特性を 有していた。

v inh = 1 2 1 dl/g

E % = 0.54

融点=213℃

冷却時の晶出点=163℃

安定化しそしてコンデイショニングした射出成形試験片に対して測定した機械的特性を以下の表に記載する。

例 1 1

* Empoi 1010 * による50/50 4.6~コポリアミドの製造

装置は、伝達流体によつて加熱するための系、 螺旋帯攪拌器(速度 1 0 回転 / 分~ 7 5 回転 / 分)、 蜜素圧を適用するのを可能にする系及び揮発性生 成物を凝縮収集するのを可能にする導管を備えた 1 ℓ のオートクレーブであつた。

75℃に子熱したオートクレーブに、例るに従

していた。

v inh = 1 di/g

E % = 3.9

融点 = 1 7 5 ℃

冷却時の晶出点=112℃

得られた重合体を上に限定した条件下に80℃で水洗した。安定化しそしてコンデイショニングした射出成形試験片に対して測定した洗浄重合体の機械的特性を以下の表に記載する。

例 1 2

* Empol 1010 * による80/20 6.6 - コポリアミドの製造

装置は、伝達流体によつて加熱するための系、 螺旋帯攪拌器(速度10回転/分~75回転/分)、 蒸留塔、窒素圧を適用するのを可能にする系及び 揮発性生成物を凝縮収集するのを可能にする導管 を備えた1ℓのオートクレープであつた。

50℃に子熟したオートクレーブに、例2に記載の如くして水とカブロラクタムとの混液(50// 50)中の333% 渡度溶液として製造したへ

特開昭54-71191(12)

キサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の溶液300gを仕込んだ。

塊体を 6 0 ℃ に加熱しながら均質化を 1 0 分間 実施した(5 0 回転/分)。機拌しながら 3 0 0 8 のカブロラクタムを導入し、均質化を 1 0 分間 実施し、そして 3 パールの圧力を適用し次いで圧 力を低下させることによつて 3 回の窒素パージを 実施した。 3 回目のパージを実施した後、約 2 ℓ /hr の窒素流れを定めた。

塔による均一な蒸留(塊体の温度が約110℃ に達したときに蒸留が開始)を確実にしながら、 攪拌される塊体の温度を90分間にわたつて徐々 に270℃に上昇させた。

窒素を流しながら塊体を270℃で3時間均質化した。この間に、攪拌は徐々に20回転/分にした。窒素流送及び攪拌を停止させた。オートクレーブに5パールの窒素圧を定め、そして重合体を引出した。ストランドの形態でオートクレーブから押出した重合体を冷水浴に通すことによつて冷却し、粒状化し、そして乾燥させた。

得ようとする重合体の組成に従つて調整されると とろの方法を意味すると理解されたい。

得られた重合体の特性を以下の表に要約する。 第1表は、共重合体の製造に関する特徴及びそれらの熱的特性を示す。

第2表は、EH Oにおける乾燥共重合体の機 械的特性を示す。

第3表は、EH 50 でコンデイショニングした 共東合体の機械的特性を示す。

第4表は、問題とする密剤中に21日間潰漫した後に溶剤吸収量及び機械的特性を測定することによる共康合体の耐溶剤性を示す。

得られた重合体は、僅かに半透明でそして次の 特性を有していた。

 $v \text{ inh} = 1 \ 0 \ 6 \ d \ 1 / 9$

E % = 5.9

融点 = 206℃

冷却時の晶出点=158℃

白色度=91%

得られた重合体を上に限定した条件下に80℃で水洗した。安定化しそしてコンディショニングした射出成形試験片に対して測定した洗浄重合体の機械的特性を以下の表に記載する。

例 1 3 ~ 1 8

* Empol 1010 * による 6.6 - コポリアミド の製造

例1~6に記載の操作方法に従つて得られた
・ Empol 1010 ・のヘキサメチレンジアミン塩の
溶液からそして例9~12に記載のものと類似の
方法によつて様々なコポリアミドを調製した。用
語「類似の方法」は、温度及び圧力のブログラミ
ングが同様でありそして仕込物及び留出物の量が

第 1 表 Empol 1010 によるも6 - コポリアミドの特性

コポリフ		トの組成(%)	製	コポリアミドの特性					
例%	6	1010	下記の例 低 に従 つた Empo l 1010のヘキサメ チレンジアミン塩①	従つた重縮合		υ INH, dl/g	融 点	冷却時の 晶出点 ℃	② E %
13	95	5	例 4	例 10	7 6 D	118	218	178	0
1 4	95	5	1	10	60	1.34	214	167	1.68
15	90	10	1	12	760	112	212.5	168	0
10	90	10	1	10	18	121	213	163	0.5 4
1 2	80	20	2	12	760	111	209	160	0
16	80	20	6	9	` 70	1.21	205	153	266
17	7.0	30	5	12	760	102	201	148	0
9	70	30	1	9	40	116	199	137	1.54
1 1	50	50	3	11	760	102	176	104	0
18	50	50	2	1 2	40	1.04	174	112	1.96
P -	ーヌ・ブーラ	ン社の重合体の	OTechnyl C 2	16 ポリアミト	٠6	1.12	225	173	0.7
ΓA	O Chimie	O " Rilsan	N "				162	102	

- ① Empol 1010 塩 6 = ヘキサメチレンジアミンとユニリバー・エメリー社の Empol 1010 二量体脂肪酸との塩
- ② E = O 共重合体は先に限定した条件下に洗浄された。 コポリアミドの固有粘度は工業用ポリアミド 6 のそれに類似することが分る。 コポリアミドの融点は高いましてある。

第 2 表

Empol 1010 によるら6-コポリアミドの特性

1	乾燥重合体EHOの特性										
· •				機械的	特性						
(F) 16	Тд°С	シヨアD硬度	D A D TWO AND ONLY	B 1	張	特	性				
			曲げ弾性率 DaN/ _{素素} 2	流れ限界応力 DaN/mm²	破断時の応力 DaN∕ma²		破断時の伸び				
13			272±5			1					
1 4	28	85±0.5	160±16	62 ±0.2	67 ±03		420±60				
1 5			218±12								
10	36	85±0.5	200±10	5.8 ±0.1	69 ±0	0.4	510±70				
12	25	80±0.6	142±5	4.6 ±0.1	7.3 5±0	1.3	590±60				
1 6		80±0.5	82±5	38 ±01	7.8 ±0	1.1	570±20				
17	21	76±0.6	101±6	3.9 ±0.1	7.6 ±0	15	660±70				
9	16	78±0.5	86±7	3.7 ±0.1	7.1 ±0	1.4	590±40				
11	- 3	69±0.5	29.3±12	2.65±0.1	5.5 ±0	1.3	670±40				
18	-4	7 0+0.5	299±24	2.25±0.2	5.6 ±0	14	620±50				
ポリアミト' 6	4 2	86±0.5	290±10	69 ±01	6.5 ±0	1.4	400±50				
RILSAN N	. 3	68±0.2	20±2	18 ±03	5.1 ±0	15	600±55				

可撓性を表わす曲げ弾性率は二量体酸含量によつて制御できるが、しかし破断時の特性は 工業用ポリアミドのレベルのまとであることを付記する。

第 3 表

Empol 1010 によるも6-コポリアミドの特性

Ì	EH 5 0 における重合体の特性										
1511 Ma			ショアD硬度	機械的特性							
	ma de dia	TgC		曲け弾性率 流れ	引張特性						
	多水量 8		737566		流れ限界応力 DaN∕ ■	破断時の応力 DaN∕■	砂断時の伸び %				
1 2	157	- 9	7 0.1 ± 0.3	4 8.5±2	2.9±0.2	7.3±0.5	690±60				
1 7	1.2	- 8	71 ± 0.5	38.8±15	3.1 ± 0.2	6.8±0.45	710±70				
1 1	0.42	- 18	634±04	2 5.6 ± 0.9	1.7±0.1	4.7±0.5	610±70				
ポリアミド6	2.5	- 3	77 ± 0.2	1 2 5 ± 3	5.0 ± 0.2		470±20				
RILSAN N	0.66	- 9	63.2±0.2	1 6 ± 0.5	1.4±0.05	4.5±0.6	340±40				

第 4 表

Empol 1010による 6.6 - コポリアミドの特性

例 艦 整削 吸収量		溶剤中に 25℃ で 21 時間浸漬後の乾燥ポリアミドの特性											
		ヘキ・	サン			トリクロロ	コエチレン		トルエン				
	機械的引張特性				Sales rateri	機械	的引張特性		密剤	機械的引張特性			
	密削 吸収量	流れ限界 床力	.酸断時の 応力	破断時の伸び	溶剤 吸収量	流れ限界 床力	破断時の 応力	破断時の 伸び	吸収量	流れ限界 応力	砂断時の 応力	破断時の 伸び	
	z	DaN/	DaN∕ ≃	z	Z	DaN/mm²	DaN/==	z		DaN/sst	DaN/	Z	
1 4	0.6	4.4±0.1	6.3±0.6	420±60	3. 3	3.6±0.2	7.4±0.3	540±70	0.9				
1 0	0.55	4.9±0.2	7.4±0.3	520±60	6.5	2.6±0.1	7.7±0.4	750±50	1.4				
1 2	0.3	4.2±0.2	8.2±0.5	600±70	1 5. 6	2.4±0.2	6.3±0.4	670±60	3.1	3.2±0.2	7.0±0.2	580±70	
1 6	1.2	2.9±0.3	8.5±1	750±70	1 8.5	2.0±0.2	67±06	640±70	6.4		V		
1 7	0.7	3.5±0.1	7.7±0.6	680±40	2 3	19±005	4.5±0.3	590±60	5.6	2.2±0.2	5.6±0.5	670±70	
9	155	3.1±0.3	65±06	530±70	29	1.45±0.15	5.4±0.3	760±70	9. 7	Ì			
1 1	5.7	1.75±0.2	4.1±0.3	640±70	3 3.1	12±005	2.5±0.2	450±60	1 2.6	1.4±0.1	3.1±0.1	610±40	
1 8	5.7	1.5±0.15	4.6±0.4	660±50	3 8.5	1.1±0.1	27±12	450±50	1 3.3				
ドリアミド6	0.75	5.9±0.4	7.6±1	470±80	2.05	4.45±0.6	7.8±1.2	550±80	1.5				
RILSAN	4. 2	1.25±0.07	4.0±0.3	630±60	4 3	0.8±0.03	1.9±0.2	500±70	1 5.6	0.9±003	25±0.03	540±50	

各溶剤に対して、コポリアミドは、Rilsan N よりも大きくそしてある場合には工業用ポリアミド 6 と同じ程度である 極めて満足な抵抗性を有することが分る。